

北海道近海産魚介類中の有機スズ化合物 (ジブチルスズ, トリブチルスズ, トリフェニルスズ) 汚染モニタリング調査 (平成 11 年度～平成 18 年度) (第 2 報)

Survey of Organic Tin Compound (Dibutyltin, Tributyltin, Triphenyltin) Residues
in Fishes and Shellfishes in Coastal Fishery of Hokkaido (1999～2006) (Part II)

藤本 啓 上野 健一 田沢悌二郎 橋本 諭
平間 祐志 西村 一彦 長南 隆夫

Toru FUJIMOTO, Kenichi UENO, Teijiro TAZAWA, Satoshi HASHIMOTO,
Yuji HIRAMA, Kazuhiko NISHIMURA and Takao CHONAN

Key words : organotin compounds (有機スズ化合物) ; Hokkaido (北海道) ; fishes and shellfishes
(魚介類)

有機スズ化合物は、船底あるいは養殖魚網への甲殻類、貝類、海藻等の付着防止を目的とした防汚塗料として使用されてきた。その結果、海洋汚染、魚介類への残留が問題となり、わが国では 1990 年より（化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律（化審法）の第一種及び第二種特定化学物質に指定）、事実上使用禁止となっている。また、トリブチルスズ化合物（TBT）及びトリフェニルスズ化合物（TPT）が、イボニシなどの巻き貝類に対して、実験的に内分泌かく乱化学物質としての作用があると実証された¹⁾こともあり、魚介類の安全性を評価するうえで有機スズ化合物の残留レベルを調査することは食品衛生上重要であると考えられる。

我々は前報²⁾において、北海道近海産魚介類に残留する TBT とその代謝物であるジブチルスズ化合物（DBT）及び TPT の調査結果（平成元年度から 10 年度）をまとめ、北海道近海の魚介類の有機スズ化合物残留濃度は年々低減化していることなどを報告した。

本報では引き続き平成 11 年度から 18 年度について調査した結果を以下に報告する。

方 法

1. 試 料

平成 11 年度から 18 年度までに、北海道近海で漁獲された魚介類 44 種 205 検体を道内各保健所（保健福祉事務所）の協力を得て、漁協及び市場から買い上げた。調査対象部位、試料調製は前報²⁾により行った。

2. 標準品

前報²⁾と同じものを用いた。

3. 分析法

前報²⁾に従った。すなわち、ホモジナイズした試料から塩酸酸性下エーテルで抽出し、フロリジルカラムクロマトグラフィーで精製後、グリニャール試薬で誘導体化した後、ガスクロマトグラフ炎光光度検出装置（GC/FPD）で分析を行った。

結果及び考察

平成 11 年度から 18 年度までの調査結果について、検出濃度範囲を表 1 に、その平均値を表 2 に示した（検出限界は 0.01 ppm, 検出限界未満を nd とした）。なお、平均値の算出に当たり nd を便宜上 0 として計算した。

なお、魚類は正式名のほか、その地域ごとに呼称が多数存在するため、表 1、2 に記した試料名は試験品（検体）採取・送付記録書に記されていた名称を記した。また、前報²⁾同様、試料をサケ類、カレイ類、貝類などと大きく分類し、それ以外の魚については科ごとに分類した。

1. DBT 濃度の推移

DBT の検出濃度範囲は平成 11 年度から順次、nd～0.30 ppm, nd～0.02 ppm, nd～0.02 ppm, nd, nd～0.13 ppm, nd～0.01 ppm, nd～0.02 ppm, nd～0.01 ppm であり、平成 11、15 年度の平均値は各々 0.01 ppm であるが、8 年間の総平均は検出限界値 0.01 ppm 未満であった。

検出率は平成 11 年度から順次 7/32 (21.9%), 1/32

表1 魚介類中の有機スズ化合物濃度（検出範囲）

試料名	平成11年度				平成12年度				平成13年度				平成14年度			
	DBT	TBT	TPT	件数	DBT	TBT	TPT	件数	DBT	TBT	TPT	件数	DBT	TBT	TPT	件数
シシャモ	nd-0.30	0.01-0.02	nd-0.01	2	nd	nd-0.02	nd	2	nd	nd-0.02	nd	2	nd	nd	nd	3
ワカサギ					nd	nd	nd	2								
サケ	nd-0.01	nd-0.01	nd-0.01	4	nd	nd	nd	3								
スケトウダラ タラ マダラ	nd-0.01	nd	nd	2	nd	nd	nd	2					nd	nd	nd	1
キンキ メヌケ クロソイ ヤナギノマイ	nd	nd	0.01	1	nd	nd	nd	2	nd	nd	nd-0.01	3	nd	nd	nd	1
アブラコ	nd	nd	nd	2	nd	nd	nd	3	nd	nd	nd-0.03	3				
ホッケ	nd	nd	nd-0.01	2	nd	nd	nd	2	nd	nd	nd	4	nd	nd	nd	1
カジカ					nd	nd	nd	1								
ニシン	nd	nd-0.01	nd-0.01	2												
ハッカク					nd	nd	nd	2								
サバ					nd	0.01	nd	1								
サンマ													nd	nd	nd	2
フクラギ ブリ					nd	nd	nd	1	nd	nd	nd	1				
					nd	0.01	0.03	1								
ハタハタ									nd	0.02-0.03	nd	2	nd	nd-0.02	nd	4
アカガレイ クロガシラガレイ クロガシラ クロガレイ ソウハチ ナメタガレイ マガレイ ヒラメ マコガレイ カレイ類	nd	nd	nd	1					nd	nd	nd	1				
	nd-0.01	nd	nd	3	nd	nd	nd	2	nd	nd	nd	2	nd	nd	nd	1
									nd	nd	nd	1	nd	nd	nd	1
													nd	nd	nd	1
ハナサキガニ アマエビ ホッコイシマエビ	nd	0.01	0.01	1	nd	nd	nd	1	nd	nd	nd	1	nd	nd	nd	1
	nd	nd-0.01	nd-0.01	3												
	nd	nd	nd	1												
アサリ	nd	0.01	nd	1	nd	nd	nd	2								
カキ	0.01	0.02	0.01	1	nd-0.02	nd-0.08	nd-0.01	2	nd-0.01	nd-0.08	nd-0.01	3	nd	0.02	0.02	1
ツブ													nd	nd	nd	2
ホタテ									nd	nd-0.05	nd	8	nd	nd-0.08	nd	3
ホヤ	nd	nd-0.01	nd	2	nd	nd	nd	1								
ホッキ									nd-0.02	nd-0.01	nd	2				
イカ タコ													nd	nd-0.02	nd	2
ナマコ	nd-0.01	nd	nd	2	nd	nd	nd	1								
アンコウ													nd	nd	nd	1
カスベ					nd	nd	nd	1								
コンブ コンブ（乾）	nd nd	nd nd	nd nd	1 1												
全体	nd-0.30	nd-0.02	nd-0.01	32	nd-0.02	nd-0.08	nd-0.03	32	nd-0.02	nd-0.08	nd-0.03	34	nd	nd-0.08	nd-0.02	25

単位：ppm

nd：検出限界（0.01 ppm）未満

試料名	平成 15 年度				平成 16 年度				平成 17 年度				平成 18 年度			
	DBT	TBT	TPT	件数	DBT	TBT	TPT	件数	DBT	TBT	TPT	件数	DBT	TBT	TPT	件数
シシャモ	nd	0.01-0.02	nd	2					nd	nd	0.01	1				
ワカサギ																
サケ					nd-0.01	nd	nd	4	nd	nd-0.01	nd	2				
スケトウダラ	nd	nd	nd	1					nd	0.02	nd	1	nd-0.01	nd	nd	2
タラ					nd	nd	nd	1	nd	0.01	nd	1	0.01	nd	nd	1
マダラ	0.04-0.07	nd	nd	2												
キンキ																
メヌケ	nd-0.13	nd	0.02-0.03	2												
クロソイ	nd	nd	nd	2												
ヤナギノマイ																
アブラコ					nd	nd	nd-0.01	2	nd	0.01	0.01	1				
ホッケ	nd	nd	nd	3	nd	nd	nd-0.01	4	nd	nd	0.01	1	nd-0.01	nd	nd	2
カジカ	nd	nd	nd	2												
ニシン																
ハツカク																
サバ																
サンマ	nd	nd	nd	2	nd-0.01	nd	nd	2	nd	0.01	nd	1	nd	nd	nd	2
フクラギ	nd	nd	nd	1												
ブリ																
ハタハタ	nd	nd	nd	1												
アカガレイ																
クロガシラガレイ					nd	0.01	nd	1								
クロガシラ																
クロガレイ									nd	0.01	0.01	1	0.01	nd	nd	2
ソウハチ					nd	nd	nd	1					0.01	nd	nd	1
ナメタガレイ													0.01	nd	nd	1
マガレイ									nd	nd	nd	1				
ヒラメ					nd	nd	nd	2								
マコガレイ																
カレイ類	nd	nd	nd	1												
ハナサキガニ																
アマエビ																
ホッカイシマエビ																
アサリ																
カキ	nd	0.01	nd	2	nd	0.01	nd	1	nd-0.02	0.01-0.04	nd-0.01	2				
ツブ																
ホタテ	nd	0.01	nd	1	nd	nd-0.01	nd	2					0.01	0.01	nd	1
ホヤ																
ホッキ	nd-0.02	nd-0.02	nd-0.02	3	nd-0.01	nd	nd	2	nd	0.01	nd	1	0.01	nd	nd	1
イカ	nd	nd	nd	1	nd-0.01	nd-0.01	nd	3	nd	0.01	nd	1	0.01	nd	nd	1
タコ									nd	nd	nd	1	0.01	nd	nd	1
ナマコ																
アンコウ	0.01	nd	nd	1												
カスベ																
コンブ																
コンブ (乾)																
全体	nd-0.13	nd-0.02	nd-0.03	27	nd-0.01	nd-0.01	nd-0.01	25	nd-0.02	nd-0.04	nd-0.01	15	nd-0.01	nd-0.01	nd	15

単位：ppm

nd：検出限界（0.01 ppm）未満

表2 魚介類中の有機スズ化合物濃度（平均値）

試料名	平成 11 年度				平成 12 年度				平成 13 年度				平成 14 年度			
	DBT	TBT	TPT	件数	DBT	TBT	TPT	件数	DBT	TBT	TPT	件数	DBT	TBT	TPT	件数
シシャモ	0.15	0.02	0.01	2	nd	0.01	nd	2	nd	0.01	nd	2	nd	0.01	nd	3
ワカサギ					nd	nd	nd	2								
サケ	nd	nd	nd	4	nd	nd	nd	3								
スケトウダラ タラ マダラ	0.01	nd	nd	2	nd	nd	nd	2					nd	nd	nd	1
キンキ メヌケ クロソイ ヤナギノマイ	nd	nd	0.01	1	nd	nd	nd	2	nd	nd	0.01	3	nd	nd	nd	1
アブラコ	nd	nd	nd	2	nd	nd	nd	3	nd	nd	0.01	3				
ホッケ	nd	nd	0.01	2	nd	nd	nd	2	nd	nd	nd	4	nd	nd	nd	1
カジカ					nd	nd	nd	1								
ニシン	nd	0.01	0.01	2												
ハッカク					nd	nd	nd	2								
サバ					nd	0.01	nd	1								
サンマ													nd	nd	nd	2
フクラギ ブリ					nd	nd	nd	1	nd	nd	nd	1				
					nd	0.01	0.03	1								
ハタハタ									nd	0.03	nd	2	nd	0.01	nd	4
アカガレイ クロガシラガレイ クロガシラ クロガレイ ソウハチ ナメタガレイ マガレイ ヒラメ マコガレイ カレイ類	nd	nd	nd	1					nd	nd	nd	1				
	0.01	nd	nd	3	nd	nd	nd	2	nd	nd	nd	2	nd	nd	nd	1
													nd	nd	nd	1
									nd	nd	nd	1				
													nd	nd	nd	1
ハナサキガニ アマエビ ホツカイシマエビ	nd	0.01	0.01	1	nd	nd	nd	1	nd	nd	nd	1	nd	nd	nd	1
	nd	nd	nd	3												
	nd	nd	nd	1												
アサリ	nd	0.01	nd	1	nd	nd	nd	2								
カキ	0.01	0.02	0.01	1	0.01	0.04	0.01	2	nd	0.03	nd	3	nd	0.02	0.02	1
ツブ													nd	nd	nd	2
ホタテ									nd	0.01	nd	8	nd	0.03	nd	3
ホヤ	nd	0.01	nd	2	nd	nd	nd	1								
ホッキ									0.01	0.01	nd	2				
イカ タコ													nd	0.01	nd	2
ナマコ	0.01	nd	nd	2	nd	nd	nd	1								
アンコウ													nd	nd	nd	1
カスベ					nd	nd	nd	1								
コンブ コンブ（乾）	nd nd	nd nd	nd nd	1 1												
全体	0.01	nd	nd	32	nd	nd	nd	32	nd	nd	nd	34	nd	nd	nd	25

単位：ppm

nd：検出限界（0.01 ppm）未満

試料名	平成 15 年度				平成 16 年度				平成 17 年度				平成 18 年度			
	DBT	TBT	TPT	件数	DBT	TBT	TPT	件数	DBT	TBT	TPT	件数	DBT	TBT	TPT	件数
シシヤモ	nd	0.02	nd	2					nd	nd	0.01	1				
ワカサギ																
サケ					0.01	nd	nd	4	nd	0.01	nd	2				
スケトウダラ	nd	nd	nd	1					nd	0.02	nd	1	0.01	nd	nd	2
タラ					nd	nd	nd	1	nd	0.01	nd	1	0.01	nd	nd	1
マダラ	0.06	nd	nd	2												
キンキ																
メヌケ	0.07	nd	0.03	2												
クロソイ	nd	nd	nd	2												
ヤナギノマイ																
アブラコ					nd	nd	0.01	2	nd	0.01	0.01	1				
ホッケ	nd	nd	nd	3	nd	nd	nd	4	nd	nd	0.01	1	0.01	nd	nd	2
カジカ	nd	nd	nd	2												
ニシン																
ハッカク																
サバ																
サンマ	nd	nd	nd	2	0.01	nd	nd	2	nd	0.01	nd	1	nd	nd	nd	2
フクラギ	nd	nd	nd	1												
ブリ																
ハタハタ	nd	nd	nd	1												
アカガレイ																
クロガシラガレイ																
クロガシラ					nd	0.01	nd	1					0.01	nd	nd	2
クロガレイ									nd	0.01	0.01	1	0.01	nd	nd	1
ソウハチ					nd	nd	nd	1					0.01	nd	nd	1
ナメタガレイ														nd	nd	
マガレイ									nd	nd	nd	1				
ヒラメ					nd	nd	nd	2								
マコガレイ																
カレイ類	nd	nd	nd	1												
ハナサキガニ																
アマエビ																
ホッカイシマエビ																
アサリ																
カキ	nd	0.01	nd	2	nd	0.01	nd	1	0.01	0.03	0.01	2				
ツブ																
ホタテ	nd	0.01	nd	1	nd	0.01	nd	2					0.01	0.01	nd	1
ホヤ																
ホッキ	0.01	0.01	0.01	3	0.01	nd	nd	2	nd	0.01	nd	1	0.01	nd	nd	1
イカ	nd	nd	nd	1	0.01	nd	nd	3	nd	0.01	nd	1	0.01	nd	nd	1
タコ									nd	nd	nd	1	0.01	nd	nd	1
ナマコ																
アンコウ	0.01	nd	nd	1												
カスベ																
コンブ																
コンブ (乾)																
全体	0.01	nd	nd	27	nd	nd	nd	25	nd	nd	nd	15	nd	nd	nd	15

単位 : ppm

nd : 検出限界 (0.01 ppm) 未満

(3.1%), 2/34 (5.9%), 0/25 (0%), 6/27 (22.2%), 6/25 (24.0%), 1/15 (6.7%), 11/15 (73.3%) であり、ここ 8 年間の検出率は 16.6% で、前報²⁾ の同 36.7% と比し、低減した。魚種別では 11 年度に 0.30 ppm 検出されたシシャモ（シシャモ、ワカサギの小型魚については内臓を含む可食部を分析に供した）もあるが、これ以外のシシャモについてはすべて nd であった。

2. TBT 濃度の推移

TBT の検出濃度範囲は平成 11 年度から順次、nd～0.02 ppm, nd～0.08 ppm, nd～0.08 ppm, nd～0.08 ppm, nd～0.02 ppm, nd～0.01 ppm, nd～0.04 ppm, nd～0.01 ppm であり、8 年間の総平均は検出限界値 0.01 ppm 未満であった。

検出率は平成 11 年度から順次 9/32 (28.1%), 4/32 (12.5%), 10/34 (29.4%), 8/25 (32.0%), 7/27 (25.9%), 4/25 (16.0%), 10/15 (66.7%), 1/15 (6.7%) であり、ここ 8 年間の検出率は 25.9% で前報²⁾ の同 50.2% から半減した。魚種別では、貝類において検出する傾向の高いことが認められたのは前報²⁾ と類似していたが、今回は平成 12、13 年度のカキ、同 14 年度のホタテの 0.08 ppm が最高値であり、前報²⁾ における平成 2 年度のアサリの 0.27 ppm と比べ大幅に低減した。

3. TPT 濃度の推移

TPT の検出濃度範囲は平成 11 年度から順次、nd～0.01 ppm, nd～0.03 ppm, nd～0.03 ppm, nd～0.02 ppm, nd～0.03 ppm, nd～0.01 ppm, nd～0.01 ppm, nd であり、8 年間の総平均は検出限界値 0.01 ppm 未満であった。

検出率は平成 11 年度から順次 8/32 (25.0%), 2/32 (6.3%), 4/34 (11.8%), 1/25 (4.0%), 3/27 (11.1%), 2/25 (8.0%), 5/15 (33.3%), 0/15 (0%) であり、ここ 8 年間の検出率は 12.2% で前報²⁾ の 56.5% と比し、顕著に低くなった。魚種別では、平成 12 年のブリ、同 13 年のアブラコ、同 15 年のメヌケの 0.03 ppm が最高値であり、前報²⁾ における平成 4 年度のクロガレイの 0.47 ppm と比べ大幅に低減した。

4. 安全性の評価

前述のとおり、平成 11 年から 18 年度における北海道近海魚介類中の有機スズ化合物濃度は極めて低かった。一方、年々増加する輸入魚介類の安全性を評価するため、我々は、1999 年より 3 年間、道内に流通する輸入魚介類についても調査を行い³⁾、残留有機スズ化合物濃度は平均で、DBT 0.002 ppm, TBT 0.004 ppm, TPT 0.002 ppm と、本道産魚介類と同程度に低いことを確認している。TBT 及び TPT についてはその毒性から暫定的に一日許

容摂取量 (ADI) が示されている (TBT: 1.6 µg/kg/day, TPT: 0.5 µg/kg/day)⁴⁾。国民栄養調査による地域ブロック別北海道の魚介類摂取量 104.7 g (平成 15 年)⁵⁾ から算出された体重 50 kg の人の許容濃度は各々 0.76 及び 0.24 ppm となり、ここ 8 年間の調査及び輸入魚介類の調査でこの値を超える数値を示したものはなかった。

これらの結果から、道内に流通する魚介類中の有機スズ化合物濃度は食品衛生上問題がないものと考えられた。

これに関連して、水石らは、2002 年から 2004 年にかけて東京卸売市場で買い上げた魚介類の TBT, TPT の残留調査を行い、その平均残留濃度は TBT で 0.007 ppm, TPT で 0.004 ppm であり、1999 年からの 3 年間の調査時に比べほぼ 60% レベルに減少していることを報告している⁶⁾。また、宮崎らは、神奈川県で昭和 60 年度から平成 13 年度にかけて同様に調査しているが平成 2 年度から減少し始め、同 7 年度以降は低レベルで推移していることを報告しており⁷⁾、いずれの報告も安全性に直ちに問題がないレベルであることを述べている。

今回の調査結果では、前報²⁾ の平成元年から 10 年度までの 10 年間に比べ、有機スズ化合物の検出レベルはさらに低いものとなっていた。これは、船底塗料及び漁網防汚剤としての使用が禁止された効果が確実に現れてきた結果と思われる。しかし、前述のように TBT 及び TPT は内分泌かく乱化学物質であることから、今後も本道近海の魚介類の安全性確保のため調査を継続し、監視していく必要があると考える。

終りに臨み、本調査の実施にあたり、検体の入手にご協力賜りました北海道保健福祉部保健医療局食品衛生課ならびに道内各保健所（保健福祉事務所）の皆様へ深謝致します。

文 献

- 1) 日本薬学会編：衛生試験法注解，金原出版，東京，2005，p.433
- 2) 西村一彦，山本勇夫，長南隆夫，平間祐志，中野道晴：道衛研所報，49，56-62 (1999)
- 3) 平間祐志，長南隆夫，西村一彦：道衛研所報，53，33-38 (2003)
- 4) 小野 宏，小島康平，齊藤行生，林 裕造監修：食品安全性辞典，共立出版株，東京，1998，pp.270-271
- 5) 健康・栄養情報研究会編：平成 15 年国民健康栄養調査報告，第一出版，東京，2006，p.77
- 6) 水石和子，小野恭司，荻野周三：東京健安研セ年報，56，227-232 (2005)
- 7) 宮崎 崇，荻原隆志，山田 勉，加藤紳一，大谷英彦，藤巻照久，渡邊裕子，佐藤久美子，岸美智子：食品衛生研究，54 (3)，35-38 (2004)